

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-173556

(43)Date of publication of application : 18. 07. 1988

---

(51)Int. Cl. A23L 1/304

---

(21)Application number : 62-005036 (71)Applicant : SNOW BRAND MILK PROD CO LTD

(22)Date of filing : 14. 01. 1987 (72)Inventor : SASAKI TOSHIYUKI

HONDA YOSHIHIKO  
OGASAWARA TAKASHI  
TAKAHASHI TAKESHI  
IGARASHI SEIICHIRO

---

(54) PRODUCTION OF CALCIUM CARBONATE COMPLEX HAVING EXCELLENT DISPERSIBILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a calcium carbonate complex having excellent dispersibility in fat or oil or aqueous phase, by blending a slurry calcium carbonate with a hydrophilic emulsifying agent, dehydrating the blend and drying the dehydrated blend under reduced pressure.

CONSTITUTION: Calcium carbonate in a slurry state is blended with an aqueous solution of a hydrophilic emulsifying agent and the resultant blend is then dehydrated and dried under reduced pressure. The calcium carbonate used is ultrafine particles having about  $0.04\mu$  particle size and such ultrafine particles having the size of the submicron order are not obtained by a fine pulverizer, e.g. ball mill or jet mill. As a result, the slurry calcium carbonate obtained as a semifinished product in a process for producing precipitated calcium carbonate may be preferably used. Furthermore, the hydrophilic emulsifying agent has preferably 10 HLB and, e.g. sucrose ester of a fatty acid is cited.

---

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

63-173556

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-173556

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
A 23 L 1/304

識別記号 庁内整理番号  
6840-4B

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 分散性の良好な炭酸カルシウム複合体の製造法

⑯ 特 願 昭62-5036

⑰ 出 願 昭62(1987)1月14日

⑱ 発 明 者	佐々木 寿 幸	北海道札幌市白石区厚別町上野幌1178-29
⑱ 発 明 者	本 多 芳 彦	北海道札幌市白石区厚別中央5条6丁目2-20
⑱ 発 明 者	小 笠 原 孝	北海道札幌市東区東苗穂9条3丁目8-21
⑱ 発 明 者	高 橋 健	北海道札幌市南区川裕3条3丁目7-3
⑱ 発 明 者	五十嵐 清一郎	北海道札幌市白石区大谷地679-29
⑲ 出 願 人	雪印乳業株式会社	北海道札幌市東区苗穂町6丁目1番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 宮田 広豊	

明 細 書

1. 発明の名称

分散性の良好な炭酸カルシウム複合体の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) スラリー状形態の炭酸カルシウムを親水性乳化剤の水溶液と混合し、この混合物を脱水処理した後、真空下に乾燥することを特徴とする分散性の良好な炭酸カルシウム複合体の製造法。
- (2) 炭酸カルシウムは平均粒子径0.04 $\mu$ m程度の超微粒子である特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。
- (3) 親水性乳化剤が HLB 10 以上のシロリ脂脂肪酸エステルである特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。
- (4) 脱水処理を遠心分離により行う特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、分散性、特に油相中の分散性が良好

な炭酸カルシウム複合体の製造法に関する。

従来技術

近年、健康食品への関心が高まってきたことに伴い、牛乳などにカルシウムを添加して、いわゆるカルシウム強化牛乳などのカルシウム強化飲料の製造法がいろいろと提案されている。

例えば、牛乳に水溶性のカルシウムを結晶セルロースと共に添加する方法(特開昭56-117753号、特公昭57-35945号)、牛乳や乳飲料に水溶性有機酸カルシウム塩及びアルカリ剤を添加して pH を 6.6 以上に調整する方法(特開昭61-15645号)等がある。

また、食品に添加してカルシウム強化するためのカルシウム製剤として、炭酸カルシウムのような水不溶性カルシウムを食用油脂と共にいい混合し、その際混合物中の食用油脂の量を30重量%以上に調整したカルシウム製剤が提案されている(特開昭57-110167号)。

而して、牛乳などへのカルシウム強化に当り、

## 特開昭63-173556(2)

水溶性カルシウム塩を添加する場合は別として、水不溶性の炭酸カルシウムを添加する場合は、炭酸カルシウムの比重が2.6と高く、牛乳中での分散に際し沈殿し易いため、上記提案方法にみられるように、結晶セルロースを添加してその網目構造によりカルシウムを支持することによりカルシウムの沈殿を防止することが必要となる。しかしながら、牛乳などに結晶セルロースのような物質を添加することは好ましいことではない。また、上記提案の炭酸カルシウムを食用油とらいかい混合したカルシウム製剤では、サラダ油、なたね油などの食用油が用いられるので牛乳へ添加して用いるには適さないという使用上の問題もある。

発明が解決しようとする課題

本発明は、炭酸カルシウムに結晶セルロースや食用油などの物質を添加することなく、油相または水相中への分散性が良好な炭酸カルシウム複合体を製造するための方法を提供することを課題とする。

成して得られるものであつて、乾燥状態の粒子として取扱う場合には固結を防止するためにコロイド粒子表面をグリセリン脂肪酸エステル等でコーティングして数十 $\mu$ m程度にまで造粒して用いる。なお、このコロイド性炭酸カルシウムを機械的に再粉砕して利用することを試みたが、一度造粒凝集した炭酸カルシウムは微細化が難しく、粒子径が数十 $\mu$ mが限界であつた。

本発明においては、上記のスラリー状炭酸カルシウムに親水性乳化剤の水溶液を混合したものを、遠心分離に付して炭酸カルシウムを沈降させて上澄み液を排出して脱水を行うと、炭酸カルシウム粒子が乳化剤にコーティングされた、ペースト状の炭酸カルシウム複合体が得られる。このペースト状の炭酸カルシウム複合体を真空中で乾燥すると分散性が良好なボラスな粉末が得られる。なお、ここで用いる親水性乳化剤はHLBが10以上のものが好ましく、例えばシロリ糖脂肪酸エステルが挙げられる。

以下本発明を詳しく説明する。

発明の構成

本発明の特徴は、スラリー状炭酸カルシウムを親水性乳化剤の水溶液と混合し、この混合物を脱水処理した後、真空中に乾燥することにある。

課題を解決するための手段

本発明で用いる炭酸カルシウムの超微粒子とは平均粒子径が0.04 $\mu$ m程度の極めて微細な粒子であつて、このようなサブミクロンオーダーの超微粒子はボールミルやジェットミルのような最近開発された微粉砕機では得られないので(精々3 $\mu$ m程度が限界とされる)、本発明では沈降炭酸カルシウムの製造過程で半製品状として得られるスラリー状炭酸カルシウム(平均粒子径0.04 $\mu$ m)の超微粒子が水中に分散しているが、実際には数個の粒子が凝集した状態で存在していると思われる)を用いるとよい。平均粒子径0.04 $\mu$ m程度の超微粒子の炭酸カルシウムはいわゆる軽質炭酸カルシウムの製法として公知方法により化学的に合

本発明では、上述のように、スラリー状炭酸カルシウムに親水性乳化剤の水溶液を混合したものを、脱水後真空中に乾燥することが重要であつて、上記親水性乳化剤の水溶液を添加して炭酸カルシウム粒子をコーティングすることを行わない場合には真空中で乾燥しても、得られる粉末は凝集して分散液(油相または水相、以下同じ)中での分散性は悪く、分散状態を顕微鏡下で観察しても鋭角的な凝集物が多くみられる。また、一方、上記乳化剤で炭酸カルシウム粒子をコーティングした場合でも、加熱乾燥又は自然乾燥を行つたものは固く凝結するので分散性の良好なものは得られない。

なお、上記乾燥に凍結乾燥を用いることも可能であるが、得られる粉末の分散液中への分散性は凍結させないで乾燥した場合よりもむしろ劣るので好ましくない。

本発明に従つて、真空中に乾燥して得られた炭酸カルシウム粉末を、分散液中に分散させて用い

るには、該粉末を分散液中へ攪拌しながら混入し、次いでホモミキサー等により更に攪拌、混合するとよい。

以上述べたとおり、本発明に従つて、スラリー状炭酸カルシウムに親水性乳化剤を混合するのみで他の物質を添加することなく、分散性が良好な炭酸カルシウム複合体を得ることができるので、油性食品、水性食品、さらには牛乳のような水中油系食品へのカルシウム強化を容易に行い得る利点がある。

#### 実施例及び発明の効果

以下に実施例を示して本発明をその効果を具体的に説明する。

#### 実施例

##### ①炭酸カルシウム複合体の製造：

スラリー状炭酸カルシウム（竹原化学社製、炭酸カルシウム粒子の平均粒子径 $0.04\mu\text{m}$ 、固形分13.1%分散液、水）984gを、シヨ糖脂肪酸エステル（三菱化成食品社製、リヨートシュガーエステル

させた。

なお、比較として市販のコロイド性炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、コロカルソー MG、平均粒子径 $0.04\mu\text{m}$ 、グリセリン脂肪酸エステルでコーティングした後、 $40\sim 50\mu\text{m}$ に造粒したもの）をジェットミルで粉碎して得られた粉末7.5gを上記同様にしてバターオイル中に分散させた。

上記に分散させた各バターオイル中の炭酸カルシウム分散状態を顕微鏡で観察した結果、本発明による炭酸カルシウム複合体では分散状態は良好で粒子径も $1\mu\text{m}$ 以下であつた。これに対し、比較のものでは $2\sim 3\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の凝集物が多くみられた。

##### 牛乳中の分散性

炭酸カルシウム複合体粉末0.11kgを、溶解したバター1.5kgに分散したものを、脱脂乳38.4kg中へ乳化させてカルシウム強化牛乳を試作した。

一方、比較として、上記と同様の市販コロイド性炭酸カルシウム（コロカルソー MG）をジェット

S-1570、HLB値15）15gを水501gに攪拌しながら溶解させた水溶液中に混入し、攪拌を行つた。

次いで得られた混合液を遠心分離機により、1,500rpmで10分間遠心分離を行つて沈降させ、生じた上ずみ液を排出して、ペースト状炭酸カルシウム複合体を得た。この炭酸カルシウム複合体を真空乾燥機により、凍結しないようにして真空乾燥を行い、粉末の炭酸カルシウム複合体140gを得た。乾燥条件は25℃の温度、300Pa（Pa：パスカル、圧力のSI単位）で5時間行つた。

##### ②油相中での分散性：

次に、上述のようにして得た炭酸カルシウム複合体をバターオイル並びに牛乳中に添加して分散させた場合の分散状態を評価した。

##### バターオイル中への分散性

炭酸カルシウム複合体7.5gをバターオイル中へ混入し、ホモミキサー（特殊機化工業HV-M以下同じ）により11,000rpmで15分間攪拌して分散

ミルで粉碎した粉末0.64kgをバターオイル3kgに分散させたものを脱脂乳86.4kg中へ乳化させてカルシウム強化牛乳を試作した。

両者の強化牛乳についてカルシウムの挙動を調査した。その結果、本発明による炭酸カルシウム複合体を用いたものでは、添加した粉末のほぼ

100%が牛乳中に均等に分散し、14日経過後の中間層での残存率は約80%であつた。これに対し、比較のものでは添加した炭酸カルシウムの約50%が添加直後に沈降した。また、クラリアファイアーで大粒子を除去した場合14日経過後の炭酸カルシウム中間層での残存率は約50%であつた。

次に、本発明による炭酸カルシウム複合体の水相中での $\text{CaCO}_3$ の粒度分布を調べた結果を示す。

##### ③水相中の $\text{CaCO}_3$ の粒度分布

炭酸カルシウム複合体を水に混入し、ホモミキサーで30分間分散させた。この水相中の炭酸カルシウムの粒度を粒度分布測定装置（堀場社製、APA-500）で測定した。結果は添付の第1図に示す

とおりである。また、上記実施例で用いたスラリー状炭酸カルシウムをホモミキサーを用いて30分間攪拌、分散させ、この分散液中の炭酸カルシウムの粒度を同様に測定した。結果は第2図に示すとおりである。

第1図及び第2図にみられるとおり、本発明による炭酸カルシウム複合体は、元のスラリー状炭酸カルシウムよりも小さな凝集体で水中に分散していることがわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

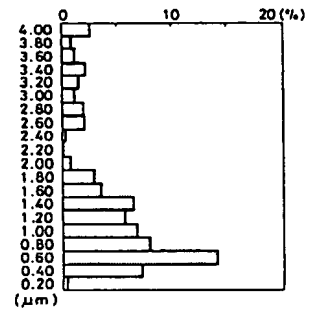
第1図は本発明により得られた炭酸カルシウム複合体の水相中の粒度分布を、第2図は上記複合体の製造に用いたスラリー状炭酸カルシウムの水相中の粒度分布をそれぞれ示す。

出願人 雷印乳業株式会社

代理人 宮 田 広 豊

特開昭63-173556(4)

第1図



第2図

